

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020020067183 A
(43)Date of publication of application: 22.08.2002

(21)Application number: 1020010007600
(22)Date of filing: 15.02.2001

(71)Applicant: SAMSUNG SDI CO., LTD.
(72)Inventor: KWON, HO JIN
SEO, JUN WON

(51)Int. Cl H01M 4/36

(54) CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: A cathode active material for a lithium secondary battery and its preparation method are provided, to improve discharge capacity, cycle lifetime and electric power amount characteristic. CONSTITUTION: The cathode active material comprises 10–90 wt% of a compound selected from the group consisting of amorphous or crystalline metal hydroxides, metal oxyhydroxides, metal oxycarbonates and metal hydroxycarbonates, or at least one lithium compound represented by the formula 1 to 9 having a surface treated layer containing metal oxides; and 10–90 wt% of at least one lithium compound represented by the formula 1 to 9 (formula 1: $LixMn(1-y)MyA_2$, formula 2: $LixMn(1-y)MyO(2-z)Az$, formula 3: $LiMn_2O(4-z)Az$, formula 4: $LixMn(2-y)MyA_4$, formula 5: $LixB(1-y)MyA_2$, formula 6: $LixBO(2-z)Az$, formula 7: $LixNi(1-y)CoyO(2-z)Az$, formula 8: $LixNi(1-y-z)CoyMzA_2$, formula 9: $LixNi(1-y-z)MnyMzA\alpha$), wherein $0.95 < x \leq 1.1$; $0 < y \leq 0.5$; $0 < z \leq 0.5$; $0 < \alpha \leq 0.5$; $0 < n \leq 0.1$; $0 < \beta \leq 2$; M is at least one selected from the group consisting of Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu; M is at least one selected from the group consisting of Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu; A is selected from the group consisting of O, F, S and P; and B is Ni or Co.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20051121)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20070323)

Patent registration number (1007091770000)

Date of registration (20070412)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl. 7
 H01M 4/36

(11) 공개번호 특2002 - 0067183
 (43) 공개일자 2002년08월22일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0007600
 (22) 출원일자 2001년02월15일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 권호진
 충청남도천안시성성동508번지
 서준원
 충청남도천안시성성동508번지

(74) 대리인 김은진
 유미특허법인

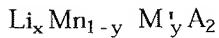
심사청구 : 없음

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법

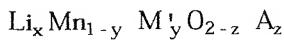
요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 표면에 비정질 또는 결정질 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물 또는 금속 산화물을 포함하는 표면처리층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물 및 표면 처리되지 않은 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함한다.

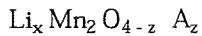
[화학식 1]



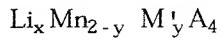
[화학식 2]



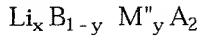
[화학식 3]



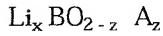
[화학식 4]



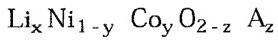
[화학식 5]



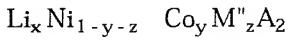
[화학식 6]



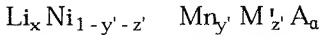
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0 < a \leq 2^{\circ}$ 이고, M' 은 Al, Co, Ni, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 우수한 방전 용량, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낸다.

대표도
도 2

색인어
표면처리, 양극활물질, 리튬이차전지, 코팅

명세서

도면의 간단한 설명

도 1a는 본 발명의 실시예 1의 양극 활물질을 이용하여 제조된 양극 극판의 EDX 결과를 나타낸 그래프.

도 1b는 본 발명의 실시예 7의 양극 활물질을 이용하여 제조된 양극 극판의 EDX 결과를 나타낸 그래프.

도 1c는 본 발명의 실시예 13의 양극 활물질을 이용하여 제조된 양극 극판의 EDX 결과를 나타낸 그래프.

도 2는 본 발명의 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 양극 활물질의 저율(0.1C) 및 고율(1.0C) 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 양극 활물질의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 우수한 전력량 및 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

현재 상업화되어 사용중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전자로서 3C이라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다. 이러한 리튬 이차 전지의 양극 소재는 전 세계에 유통되고 있는 전지의 95% 이상의 고가격의 LiCoO_2 를 사용하고 있으며, 이러한 LiCoO_2 를 대체하고자 하는 노력들이 많이 진행되고 있다. LiCoO_2 분말을 양극 소재로 사용하는 리튬 이차 전지는 수명 특성이 비교적 우수하며, 방전 평탄성이 우수하긴 하나, 지속적인 성능 개선을 통한 수명 증대와 전력 특성의 향상 요구 등 지속적인 성능 개선에 대한 요구가 있어, 많은 연구가 진행되고 있다.

이러한 양극 소재인 LiCoO_2 의 개선 중의 하나로 미국 특허 제 5,292,601 호에 Li_{x}MO_2 (M 은 Co , Ni 및 Mn 중 적어도 하나의 원소이고, x 는 0.5 내지 1임)가 기술되어 있다. 미국 특허 제 5,705,291 호에는 보론 옥사이드, 보론산, 리튬 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 리튬 알루미네이트, 리튬 메타보레이트, 실리콘 디옥사이드, 리튬 실리케이드 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물과 리티에이티드 인터칼레이션 화합물(lithiated intercalation compound)을 혼합하고, 이를 400°C 이상의 온도로 소성하여 상기 리티에이티드 인터칼레이션 화합물 표면을 산화물로 코팅하는 내용이 기술되어 있다.

그러나 여전히 용량 특성, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 양극 활물질을 개발하기 위한 연구가 진행중이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량 특성, 전력량 특성(power) 및 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

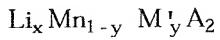
본 발명의 다른 목적은 상술한 물성을 나타내는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 표면에 비정질 또는 결정질 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물, 또는 금속 산화물을 포함하는 표면

처리층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물; 및 표면 처리되지 않은 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

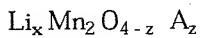
[화학식 1]



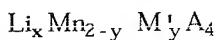
[화학식 2]



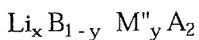
[화학식 3]



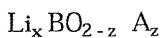
[화학식 4]



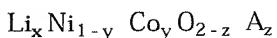
[화학식 5]



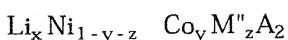
[화학식 6]



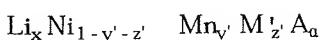
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0 < a \leq 2$ 이고, M' 은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, D, y, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

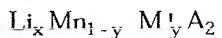
본 발명은 또한, 표면에 비정질 또는 결정질 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물, 또는 금속 산화물을 포함하는 표면처리층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물과 표면 처리되지 않은 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 혼합하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

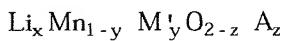
본 발명은 표면 처리된 리튬 화합물과, 표면 처리하지 않은 리튬 화합물을 혼합한 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면 처리하여, 표면에 금속 산화물을 포함하거나 또는 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 표면처리층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 리튬 화합물과, 표면 처리되지 않은 하기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물을 포함하는 리튬 화합물을 포함한다.

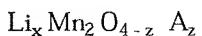
[화학식 1]



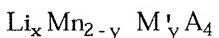
[화학식 2]



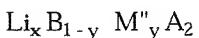
[화학식 3]



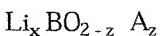
[화학식 4]



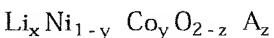
[화학식 5]



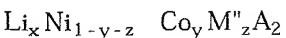
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0 < a \leq 2$ 이고, M' 은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M'' 은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, D, y, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

상기 표면 처리된 리튬 화합물을 제조하기 위해서는, 먼저 상기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 리튬 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅(encapsulation) 한다.

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액에서 금속은 알코올 또는 물에 용해될 수 있는 것이면 어떠한 것이나 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B 또는 As를 사용할 수 있다.

상기 코팅 방법으로는 스퍼터링법, CVD(Chemical Vapor Deposition)법, 딥 코팅(dip coating)법 등 범용 코팅 방법을 사용할 수 있다. 이러한 코팅 방법 중에서 가장 간편한 방법은 단순히 분말을 코팅 용액에 담그어 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 방법인 딥 코팅법이다.

또한, 코팅 방법은 상술한 방법 이외에도, 슬러리 상태로 만든 후, 용액을 제거하는 공정과 추후 공정인 건조 공정을 동시에 실시할 수 있는 일원화 공정(one - shot process)을 실시할 수도 있으며, 이 방법은 공정이 간단함에 따라 경제적으로 잇점이 있고, 표면에 금속 수산화물 층을 더욱 균일하게 형성할 수도 있어 바람직하다. 상기 일원화 공정에 대해 자세히 설명하면, 상기 화학식 1 내지 9로부터 선택되는 화합물(리튬 화합물)과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입하고 교반하면서, 이 혼합기의 온도를 증가시키는 공정으로 실시한다. 이 공정은 전공에서 또는 건조를 목적으로 하는 불로잉 가스(blowing gas)를 주입하면서 실시할 수도 있다. 상기 불로잉 가스로는 질소가스 또는 아르곤 가스 등의 불활성 가스 또는 CO₂ 또는 H₂O가 없는 무해 가스(harmless gas)를 사용할 수 있다. 이때, 상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 상기 리튬 화합물 표면에 코팅되면서, 과량의 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액은 외부 온도 증가 및 교반에 의하여 증발되어 제거된다. 따라서, 슬러리 제조 공정, 용액 제거 공정 및 건조 공정을 각각 실시할 필요없이, 하나의 혼합기에서 일원화된 공정(one - shot process)으로 실시할 수 있다. 균일한 혼합을 위해서, 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합기에 투입한 후, 약 10 내지 30분 동안 예비혼합(premixing)을 실시할 수도 있다.

상기 혼합기의 온도는 용매인 알코올 또는 물이 증발될 수 있는 온도로 증가시키며, 온도 증가 방법의 한 예로 50 내지 100°C의 가온수를 순환시킨 후, 혼합기를 통과하여 냉각된 가온수는 일반적으로는 열교환기를 통하여 다시 온도를 증가시켜 순환되는 방법을 들 수 있다.

상기 혼합기로는 리튬 금속 산화물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 잘 혼합시킬 수 있고, 비활성 기체를 주입할 수 있으며 온도를 증가시킬 수 있으면 되며, 특별한 제약은 없다. 대표적인 예로는 유성 혼합기(planetary mixer)를 사용할 수 있다.

코팅 공정에서 사용되는 상기 금속 알콕사이드 용액은 알코올과 이 알코올에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%에 해당하는 양의 금속을 혼합하거나 또는 금속과 알코올의 혼합물을 환류시켜 제조한다. 또는 금속 알콕사이드를 알코올에 용해하여 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.1 내지 5%의 금속 알콕사이드 용액을 제조할 수도 있다. 상기 금속 수용액은 물과 이 물에 대하여 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%에 해당하는 양의 금속 또는 금속 산화물을 혼합하여 제조하거나, 물과, 금속 또는 금속 산화물의 혼합물을 환류시켜 제조한다.

상기 금속으로는 알코올 또는 물에 용해되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B 또는 As를 사용할 수 있다. 상기 알코올로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판을 사용할 수 있으며, 여기에 금속을 용해하는 경우 금속 메톡사이드, 금속 에톡사이드 또는 금속 이소프로폭사이드 용액이 제조된다.

상기 금속 알콕사이드 용액 중, Si 알콕사이드 용액의 대표적인 예로는 Aldrich사에서 시판하는 테트라오르토실리케이트(tetraorthosilicate) 용액을 사용할 수도 있고, 실리케이트를 에탄올에 용해하여 제조한 테트라에틸오르토실리케이트를 사용할 수도 있다. 상기 금속 수용액의 대표적인 예로는 바나듐 옥사이드(V_2O_5) 또는 암모니움 바나데이트 수용액을 사용할 수 있다.

상기 금속의 농도가 0.1 중량%보다 낮으면 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 상기 화학식 1 내지 9의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 코팅하는 효과가 나타나지 않으며, 상기 금속의 농도가 10 중량%를 초과하면 코팅층의 두께가 너무 두꺼워져 바람직하지 않다.

범용 코팅 공정을 실시한 경우에는, 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 분말을 상온 내지 200°C에서 1 내지 24시간 동안 건조시킨다. 상기 건조 공정을 상온보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 건조 시간이 너무 오래 걸려 바람직하지 않고, 200°C를 초과하는 경우에는 목적하는 금속 수산화물이 얻어지지 않으므로 바람직하지 않다. 또한, 상기 건조 시간이 1시간 미만일 경우에는 원하는 표면처리 층이 형성되지 않는 문제점이 있고, 24시간을 초과하는 경우에는 Li^+ 의 이동이 원활하지 않은 문제점이 있다.

일원화 코팅 공정을 실시한 경우에는, 상술한 바와 같이, 건조 공정이 코팅과 동시에 이루어지므로 별도로 건조 공정을 실시할 필요는 없다.

이러한 건조 공정에 따라, 표면에 형성된 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액 층은 대기 중에 있는 수분과 반응하여 금속-옥시 하이드록사이드로 1차 변화하고, 이렇게 변화된 물질이 더욱 건조가 되면서 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시 카보네이트 중 하나 이상을 포함하는 표면처리 층이 형성된다.

표면처리 층이 형성된 리튬 화합물을 그대로 사용할 수도 있고, 이 물질을 300 내지 800°C로 1 내지 12시간 동안 열처리한 것을 사용할 수도 있다. 상기 열처리 공정에 따라 표면처리 층에 포함되어 있던 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 또는 금속 하이드록시 카보네이트는 모두 금속 산화물로 전환되어, 표면에 금속 산화물을 포함하는 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물이 제조된다.

이렇게 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물을 전지에 적용할 경우, 보다 우수한 수명 특성과 방전 전위 저하 특성이 나타나 전력량(power) 향상 특성을 나타낼 것으로 기대된다.

본 발명에서 사용한 상기 화학식 1 내지 9의 화합물은 상업적으로 유통되는 화학식 1 내지 9의 리튬 화합물을 사용할 수도 있고, 또는 다음과 같은 방법으로 제조된 리튬 화합물을 사용할 수도 있다.

상기 화학식 1 내지 9의 화합물을 합성하기 위해서, 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트 또는 리튬 하이드록사이드를 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트 또는 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트를 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트를 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로 망간염, 코발트염, 니켈염, 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수도 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드 또는 리튬 플루오라이드가 사용될 수 있으며, 상기 황 염으로는 망간 설파이드 또는 리튬 설파이드를 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H_3PO_4 를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

혼합 방법은 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때, 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위하여, 에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지 (solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 실시하는 것이 바람직하다.

얻어진 혼합물을 약 400 내지 600°C의 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi-crystalline) 상태의 화학식 1 내지 9의 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400°C보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후, 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 불로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing) 시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수도 있다.

얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900°C의 온도로 약 10 내지 15시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700°C보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 불로잉(blowing)하는 조건하에서 1 내지 5°C/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서, 제조된 화학식 1 내지 9의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing) 시켜 리튬 염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

상술한 방법으로 표면 처리하여 표면처리층이 형성된 리튬 화합물과, 표면 처리되지 않은 화학식 1 내지 9의 리튬 화합물을 혼합하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조한다.

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 표면 처리된 리튬 화합물을 바람직하게는 10 내지 90 중량%의 양으로 포함하고, 상기 표면 처리되지 않은 리튬 화합물을 바람직하게는 90 내지 10 중량%의 양으로 포함한다.

이와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면 처리된 리튬 화합물과 표면 처리되지 않은 리튬 화합물을 혼합하여 사용하므로, 종래 표면 처리된 리튬 화합물만을 양극 활물질로 사용한 것에 비하여 양극 활물질 생산성을 증가시킬 수 있다. 따라서, 경제적으로 우수한 성능의 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예에는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

LiCoO_2 (UM Korea사, 상품명 D-10)를 5% Al-이소프로포사이드 용액으로 코팅한 후, 300°C에서 열처리하여 Al 산화물 층이 표면에 형성된, 표면 처리된 LiCoO_2 를 제조하였다. 표면 처리되지 않은 LiCoO_2 (UM Korea사, 상품명 D-10) 70 중량%, 상기 표면 처리된 LiCoO_2 30 중량%를 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질/도전재/바인더를 94/3/3의 중량비로 N-메틸 피롤리돈 용매에 녹여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

25 μm 두께의 Al-포일 위에 상기 양극 활물질 슬러리를 100 μm 두께로 코팅하고, 이를 지름이 1.6cm인 원형으로 잘라 양극 극판을 제조하였다. 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트(1 : 1 부피비)의 혼합 용액을 전해액으로 사용하고, 새로운(fresh) 리튬 금속을 대극으로 사용하여 글로브 박스 내에서 2016 타입의 코인 전지를 제조하였다.

(실시예 2)

열처리를 300°C 대신 500°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

열처리를 300°C 대신 700°C에서 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 4)

LiCoO₂ (UM Korea사, 상품명: D - 10)를 1% Al - 이소프로록사이드 용액으로 코팅하고, 100°C에서 건조하여 표면 처리된 LiCoO₂를 제조하였다. 표면 처리되지 않은 LiCoO₂ (UM Korea사, 상품명: D - 10)와, 상기 표면 처리된 LiCoO₂를 90 : 10 중량% 비율로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

제조된 양극 활물질을 이용하여, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

(실시예 5)

코팅 용액으로 1% Al - 이소프로록사이드 용액 대신 3% Al - 이소프로록사이드 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시예 6)

코팅 용액으로 1% Al - 이소프로록사이드 용액 대신 5% Al - 이소프로록사이드 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시예 7)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 8)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시예 9)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 50 : 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하였다.

(실시예 10)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시예 11)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와, 표면 처리된 LiCoO₂ 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 실시하였다.

(실시예 12)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 50 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 50 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일하게 실시하였다.

(실시 예 13)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시 예 13)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시 예 14)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 3과 동일하게 실시하였다.

(실시 예 16)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시 예 17)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 5와 동일하게 실시하였다.

(실시 예 18)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 30 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 70 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 6과 동일하게 실시하였다.

(실시 예 19)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 90 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 10 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시 예 20)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 90 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 10 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 2와 동일하게 실시하였다.

(실시 예 21)

표면 처리되지 않은 LiCoO₂ 90 중량%와 표면 처리된 LiCoO₂ 10 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 상기 실시 예 3과 동일하게 실시하였다.

(비교 예 1)

LiCoO₂ (UM Korea사, 상품명 D - 10)을 양극 활물질로 사용하였다.

상기 양극 활물질을 이용하여, 상기 실시 예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

(비)교예 2)

LiCoO_2 (UM Korea사, 상품명 D - 10)를 5% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액으로 코팅하고, 500°C에서 10시간 동안 열처리하여 비정질 금속 산화물 층이 표면에 형성된, 표면 처리된 LiCoO_2 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

(비)교예 3)

코팅 용액으로 10% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액을 사용하고, 열처리를 700°C에서 10시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 2와 동일하게 실시하였다.

(참조예 1)

LiCoO_2 (UM Korea사, 상품명 D - 10)를 0.1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액으로 코팅하고, 300°C에서 10시간 동안 열처리하여 비정질 금속 산화물 층이 표면에 형성된, 표면 처리된 LiCoO_2 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

(참조예 2)

LiCoO_2 (UM Korea사, 상품명 D - 10)을 1% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액으로 코팅하고, 100°C 오븐에서 10시간 동안 건조하여 비정질 AI 수산화물 층이 표면에 형성된 LiCoO_2 양극 활물질을 제조하였다.

(참조예 3)

코팅 용액으로 5% 농도의 Al - 이소프로폭사이드 용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 참조예 2와 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 1, 7 및 13의 방법으로 제조된 양극 극판의 EDX 분석(Energy dispersive X - ray Analysis) 결과를 도 1a, 도 1b 및 도 1c에 각각 나타내었다. EDX 분석 방법은 극판을 분석하여 구성 금속 성분을 정성 분석할 수 있는 방법으로, 도 1a, 1b 및 1c에 보면 Al 피크가 존재함으로 실시예 1, 7 및 13의 양극에는 Al이 존재함을 알 수 있다.

표면 처리된 LiCoO_2 화합물과, 순수 LiCoO_2 화합물의 혼합 비율에 따른 저율(0.1C) 및 고율(1.0C)에서의 용량 특성(capability)을 알아보기 위하여, 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 저율 및 고율에서의 용량 특성을 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 저율에서는 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 용량 특성이 유사하게 나타났으나, 고율에서는 실시예 4, 10 및 16의 전지가 비교예 1의 전지에 비해 월등하게 우수한 용량 특성을 나타냄을 알 수 있다.

이는, 도 2에 나타낸 방전 용량 및 방전 전위를 상세하게 각각 나타낸 하기 표 1 및 2를 보면 더욱 명확하게 알 수 있다. 하기 표 1 내지 2의 결과를 보면, 저율일때는 실시예 4, 10 및 16의 전지가 비교예 1과 유사하거나 다소 떨어지는 방전 용량을 나타내나, 고율일 때는 실시예 4, 10 및 16의 전지가 비교예 1의 전지에 비해 약 30mAh/g 정도가 높게 나타났음을 알 수 있다. 또한, 방전 전위도, 저율일 때는 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 전지가 모두 동일하게 나타난 반면, 고율일 때는 실시예 4, 10 및 16의 전지가 비교예 1의 전지보다 약 0.3V 높게 나타났음을 알 수 있다. 결과적으로 방전 용량 및 방전 전위가 실시예 4, 10 및 16의 전지가 비교예 1보다 높으므로 전력량 특성도 우수할 것으로 생각된다.

[표 1]

	0.1C[mAh/g]	1.0C[mAh/g]
비교예 1	161	113
실시예 4	162	143
실시예 10	160	140
실시예 16	158	145

[표 2]

	0.1C[V]	1.0C[V]
비교예 1	3.91	3.57
실시예 4	3.91	3.85
실시예 10	3.91	3.86
실시예 16	3.91	3.87

또한, 상기 실시예 4, 10 및 16과 비교예 1의 전지의 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 사이클 수명 특성은 각각의 전지를 4.3V~2.75V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회), 0.2C↔0.2C(3회), 0.5C↔0.5C(10회), 1C↔1C(6회)로 충방전 속도를 변화시키며 충방전하면서 전지의 수명을 측정하였다. 그 결과, 실시예 4, 10 및 16의 전지는 충방전 속도가 증가하여도 용량 감소가 적은 반면에, 비교예 1의 전지는 충방전 속도가 증가함에 따라 용량 감소가 매우 큼을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면 처리된 리튬 화합물과, 표면 처리되지 않은 리튬 화합물을 혼합한 것으로서, 순수한 LiCoO_2 를 양극 활물질로 사용한 경우에 비하여 방전용량은 약 30mAh/g 이상 증가하였으며, 방전용량의 1/2에 해당하는 중간 전압(mid point voltage)의 경우 약 0.3V 정도 향상된 결과를 얻었다. 또한, 표면 처리된 리튬 화합물과, 표면 처리되지 않은 리튬 화합물을 혼합하여 사용하여, 표면 처리된 리튬 화합물만을 양극 활물질로 사용한 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있으므로, 2배 이상의 생산성 향상과 원가 절감의 효과를 얻을 수 있다.

(57) 청구의 범위

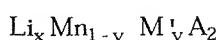
청구항 1.

표면에 비정질 또는 결정질 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물, 또는 금속 산화물을 포함하는 표면처리층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물; 및

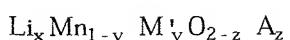
하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

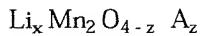
[화학식 1]



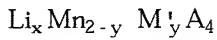
[화학식 2]



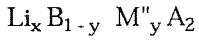
[화학식 3]



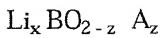
[화학식 4]



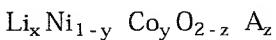
[화학식 5]



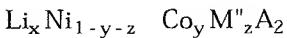
[화학식 6]



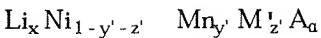
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 2.

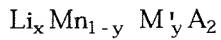
제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 상기 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물을 10 내지 90 중량%로 포함하고, 상기 리튬 화합물을 90 : 90 내지 10 중량% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3.

표면에 비정질 또는 결정질 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화화합, 또는 금속 산화물을 포함하는 표면처리 층이 형성된 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물과 하기 화학식 1 내지 9의 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물을 혼합하는

공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

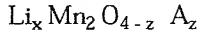
[화학식 1]



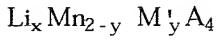
[화학식 2]



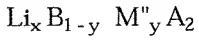
[화학식 3]



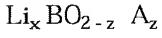
[화학식 4]



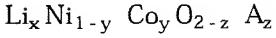
[화학식 5]



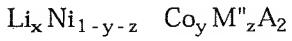
[화학식 6]



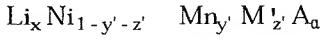
[화학식 7]



[화학식 8]



[화학식 9]



(상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq y' \leq 0.5$, $0 \leq z' \leq 0.1$, $0 < a \leq 2$ 이고, M'은 Al, Co, Cr, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M''은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Ga, Tb, D, y, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, B는 Ni 또는 Co이다.)

청구항 4.

제 3 항에 있어서, 상기 혼합 공정은 상기 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물 10 내지 90 중량%와 상기 리튬 화합물을 90 내지 10 중량%를 혼합하여 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서, 상기 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물은 하기 화학식 1 내지 9의 화합물 중에서 선택되는 리튬 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 열처리하여 제조되는 표면에 금속 산화물을 포함하는 표면처리 층이 형성된 것인 제조 방법.

청구항 6.

제 4 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 300 내지 800°C의 온도로 1 내지 12시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 7.

제 3 항에 있어서, 상기 표면처리 층이 형성된 리튬 화합물은 하기 화학식 1 내지 9의 화합물 중에서 선택되는 리튬 화합물을 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액으로 코팅하고;

상기 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액이 코팅된 화합물을 건조하여 제조되는 표면에 금속 수산화물, 금속 옥시하이드록사이드, 금속 옥시카보네이트 및 금속 하이드록시 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 포함하는 표면처리 층이 형성된 것인 제조 방법.

청구항 8.

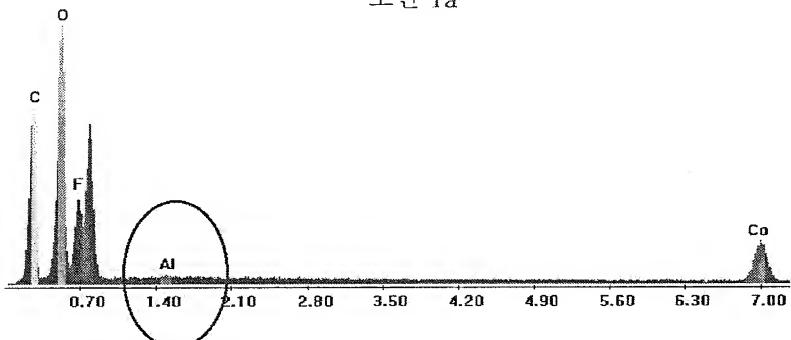
제 7 항에 있어서, 상기 건조 공정은 상온 내지 200°C에서 1 내지 24시간 동안 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 9.

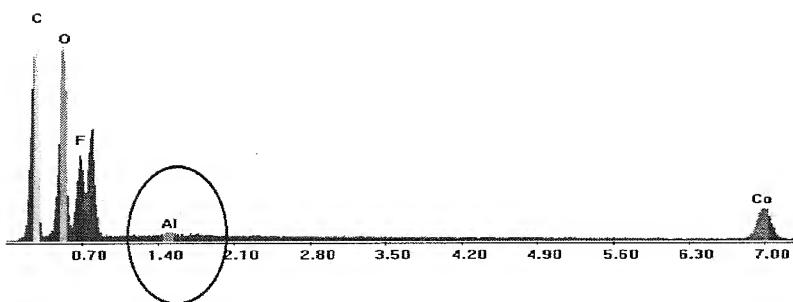
제 5 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 코팅 공정은 상기 리튬 화합물과 금속 알콕사이드 용액 또는 금속 수용액을 혼합하고 교반하면서 온도를 증가시켜 실시하는 것인 제조 방법.

도면

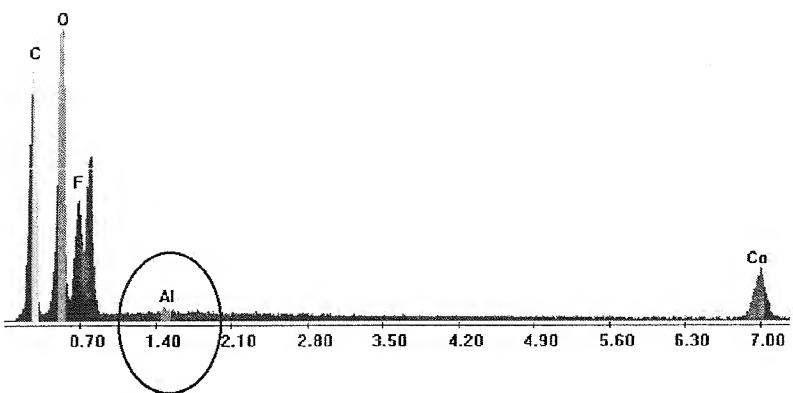
도면 1a



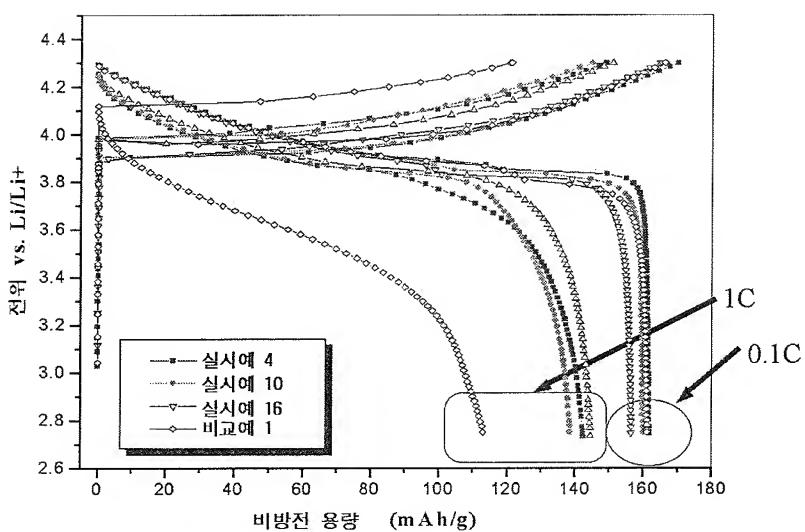
도면 1b



도면 1c



도면 2



도면 3

